Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002558

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-151625

Filing date: 21 May 2004 (21.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





22.02.2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 5月21日

出願番号 Application Number:

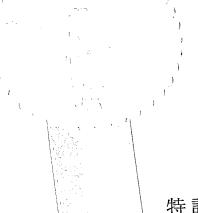
特願2004-151625

[ST. 10/C]:

 $[\; \mathsf{J}\; \mathsf{P}\; \mathsf{2}\; \mathsf{0}\; \mathsf{0}\; \mathsf{4} - \mathsf{1}\; \mathsf{5}\; \mathsf{1}\; \mathsf{6}\; \mathsf{2}\; \mathsf{5}\;]$

出 願
Applicant(s):

出光興產株式会社



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 3月31日







特許願 【書類名】 IDK1629A 【整理番号】 平成16年 5月21日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 H05B 33/22 【国際特許分類】 【発明者】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 【住所又は居所】 山道 桂子 【氏名】 【発明者】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 【住所又は居所】 福岡 賢一 【氏名】 【発明者】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 【住所又は居所】 湯浅 公洋 【氏名】 【発明者】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 【住所又は居所】 細川 地潮 【氏名】 【特許出願人】 000183646 【識別番号】 出光興產株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 100086759 【識別番号】 【弁理士】 渡辺 喜平 【氏名又は名称】 【先の出願に基づく優先権主張】 特願2004-62774 【出願番号】 平成16年 3月 5日 【出願日】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 013619 16,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【物件名】 0200131 【包括委任状番号】



【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

基板と、

前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部と、を有し、

前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、有機発 光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外 部に、光反射層を有する素子であり、

前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルと、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルとが異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項2】

基板と、

前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第二 の有機エレクトロルミネッセンス素子部と、を有し、

前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、 有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルと、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルとが異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項3】

基板と、

前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部、第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部と、を有し、

前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、

前記第一、第二及び第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発 光スペクトルがそれぞれ異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項4】

前記第一の無機化合物又は第二の無機化合物層の少なくとも一層が結晶化処理された無機化合物層である請求項1~3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項5】

前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が無機酸化物を含む請求項1~4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

出証特2005-3028991



【請求項6】

前記第一の無機化合物層及び第二の無機化合物層が無機酸化物を含み、

前記第一の無機化合物層の結晶化度が、前記第二の無機化合物層の結晶化度よりも大きい請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項7】

前記第一の無機化合物層が結晶質であり、前記第二の無機化合物層が非結晶質である請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項8】

前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が、In, Sn, Zn, Ce, Sm, Pr, Nb, Tb, Cd, Ga, Al, Mo及びWからなる群から選択される元素の酸化物を含む請求項 $1\sim7$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置

【請求項9】

前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が、In,Sn及びZnからなる群から選択される元素の酸化物を含む請求項1~7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項10】

前記光反射導電層が、A1, Ag, Au, Pt, Cu, Mg, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na Ag, Au, Au,

【請求項11】

前記光反射層が、Al、Ag, Au, Pt, Cu, Mg, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na及 VK からなる群から選択される一種又は二種以上の金属元素を含む請求項 $1\sim 10$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項12】

さらに、色変換部を有する請求項1~11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項13】

さらに、カラーフィルタを有する請求項1~12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項14】

前記色変換部が蛍光変換膜である請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項15】

前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層をウェットエッチング法で形成する工程を含む請求項 $1\sim14$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。



【書類名】明細書

【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス表示装置

【技術分野】

[0001]

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。より詳しくは、異なる光学的距離を有する共振器構造を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子部を、同一基板上に並置することによって、多色発光を可能とした有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

【背景技術】

[0002]

有機エレクトロルミネッセンス(以下、「エレクトロルミネッセンス」をELと示すことがある。)を用いたフルカラー化技術としては、三色塗り分け法、白色ELにカラーフィルタを組み合わせる方法、EL、色変換膜及びカラーフィルタを組み合わせて用いる方法等がある。

[0003]

三色塗り分け法においては、材料のバランスを整えることと円偏光板のロスを小さくすることで、高効率化できる可能性がある。しかしながら、その塗り分け技術が困難であることから、高精細なディスプレイの実現は難しく、大画面化は困難とされている。

[0004]

白色ELにカラーフィルタを用いる方法では、白色エレクトロルミネッセンス発光自体の効率が低いことが問題として挙げられる。

また、エレクトロルミネッセンスに色変換膜を用いる方法では、様々な改良がなされているが、赤色への変換効率が低いこと等が問題として挙げられる。

[0005]

フルカラーディスプレイの方式としては、ボトムエミッション構造とトップエミッション構造に分けられる。トップエミッション構造とは、従来、TFTガラス基板側に光を取り出していたものを、基板の上部から光を取り出す構造としたものである。これにより、発光部に対する開口率を向上させることが可能となり、高輝度化を可能としている。

[0006]

ところで、上部電極に半透明の陰極を採用し、多重干渉効果によって、特定の波長の光のみをEL素子の外部に取り出し、高い色再現性を実現することが検討されている。例えば、光反射材料からなる第1電極、有機発光層を備えた有機層、半透明反射層及び透明材料からなる第2電極が順次積層され、有機層が共振部となるように構成された有機EL素子において、取り出したい光のスペクトルのピーク波長をλとした場合、以下の式を満たすように構成した有機EL素子が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。

$$(2 L) / \lambda + \Phi / (2 \pi) = m$$

(Lは光学的距離、λは取り出したい光の波長、mは整数、Φは位相シフトであり、光学的距離Lが最小値となるように構成)

[0007]

また、R, G, Bの各画素が、反射層と透明層の間に有機EL層が挟まれた構造であり、カラーフィルタを透明層の光出力側又は外光入射側に配置した表示装置が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。

【特許文献1】国際公開第WO01/39554号パンフレット

【特許文献2】特開2002-373776号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

しかしながら、これらのEL素子又は表示装置では以下に示す問題があった。

(1)上記式を満たす膜厚は、通常の有機EL素子と比較してかなり薄くする必要がある ため、導通欠陥を生じたり、発光効率等の点において、有機発光材料にとっての最適な膜

出証特2005-3028991



厚からずれることがある。

- (2) フルカラーの表示装置を形成するには、各色に対応するEL素子を作製する必要があるが、EL素子の膜厚を画素毎に、発色に応じた膜厚としなければならず製造が難しい
- (3)上記式のmが小さい条件を利用するので、光の選別性が十分でない場合がある。

[0009]

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、有機EL素子の効率を低下させずに多色発光を可能とし、かつ製造が容易な有機EL表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明者らは、この課題を解決するために鋭意研究したところ、同一基板上に形成する各有機EL素子の、共振部の光学膜厚を、無機化合物層により調整することによって、各素子を異なる色に発光させること(多色発光)ができ、さらに、発色の異なる有機EL素子(画素)であっても、有機発光媒体層、光反射層、透明電極等を、共通した同一層として形成することができるため、素子ごとに各層を形成する必要がなく、高効率な有機EL表示装置を容易な製造工程にて得られることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の有機EL表示装置及びその製造方法が提供される。

1. 基板と、前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部と、を有し、前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルと、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルとが異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

2. 基板と、前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部と、を有し、前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルと、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルとが異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

$[0\ 0\ 1\ 2\]$

3. 基板と、前記基板の同一面上に並置した、第一の有機エレクトロルミネッセンス素子部、第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部及び第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第二の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部が、少なくとも光反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層、有機発光媒体層、及び透明電極層をこの順に含み、有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に、光反射層を有する素子であり、前記第一、第二及び第三の有機エレクトロルミネッセンス素子部から発せられる光の発光スペクトルがそれぞれ異なる有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

[0013]

4. 前記第一の無機化合物又は第二の無機化合物層の少なくとも一層が結晶化処理された



無機化合物層である1~3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

- 5. 前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が無機酸化物を含む 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 6. 前記第一の無機化合物層及び第二の無機化合物層が無機酸化物を含み、

前記第一の無機化合物層の結晶化度が、前記第二の無機化合物層の結晶化度よりも大きい、4に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

- 7. 前記第一の無機化合物層が結晶質であり、前記第二の無機化合物層が非結晶質である6に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 8. 前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が、In, Sn, Zn, Ce, Sm, Pr, Nb, Tb, Cd, Ga, Al, Mo及びWからなる群から選択される元素の酸化物を含む $1\sim7$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 9. 前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層が、In, Sn及びZnからなる群から選択される元素の酸化物を含む $1\sim7$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

[0014]

- 10. 前記光反射導電層が、Al, Ag, Au, Pt, Cu, Mg, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na及びKからなる群から選択される金属又は該群から選択される少なくとも1種以上の金属を含む合金である1~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- -- 11. 前記光反射層が、A1、Ag, Au, Pt, Cu, Mg, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na及びKからなる群から選択される一種又は二種以上の金属元素を含む1~10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 12. さらに、色変換部を有する1~11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 13. さらに、カラーフィルタを有する $1 \sim 12$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 14. 前記色変換部が蛍光変換膜である12に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。
- 15. 前記第一の無機化合物層及び/又は第二の無機化合物層をウェットエッチング法で形成する工程を含む $1\sim 14$ のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の製造方法。

【発明の効果】

[0015]

本発明の有機EL表示装置は、異なる共振部を有する有機EL素子を同一基板上に形成することにより、有機EL素子の発光効率を低下させることなく、多色発光を実現できる

また、光反射導電層の上部に無機化合物層を形成することによって、光共振部の光学膜厚を制御しているので、発光素子として最適値に設定した有機発光媒体層の厚さを変えることなく、各有機EL素子部の光学膜厚を自由に調整できる。

さらに、有機発光媒体層の厚さ等を、異なる発色をするEL素子部ごとに調整する必要がないため、容易に製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0016]

[第一の実施形態]

図1は、本発明の第一の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。

有機EL表示装置1は、基板11上に並置された第一の有機EL素子部10と、第二の 有機EL素子部20とを有する。

第一の有機EL素子部10は、基板11上に、光反射導電層12、有機発光媒体層13



、光反射層14及び透明電極層15をこの順に積層した構造を有している。

第二の有機EL素子部20は、基板11上に、光反射導電層12、第一の無機化合物層21、有機発光媒体層13、光反射層14及び透明電極層15をこの順に積層した構造を有している。

[0017]

光反射導電層12は、正孔又は電子を供給する電極として機能するとともに、有機発光 媒体層13で発生した光を、光取り出し方向(図1における上方)に反射する層である。 有機発光媒体13は、有機発光層を含み、電子と正孔の再結合により光を発生する層であ る。光反射層14は、有機発光媒体層13で発生した光を反射及び透過する層である。透 明電極層15は、正孔又は電子を供給する電極であり、また、有機発光媒体13で発生し た光を透過し、外部に取り出す層である。

第二の有機EL素子部20に形成される第一の無機化合物層21は、第一の有機EL素子部10と異なる色を発光させるために、光学膜厚を調整するための層である。

[0018]

有機EL表示装置1において、第一の有機EL素子部10及び第二の有機EL素子部20は、光反射導電層12と光反射層14の間を共振部とする共振器構造を有している。共振器構造を有する素子では、有機発光媒体13で発生した光は、二つの光反射面(光反射導電層12と光反射層14)の間で反射を繰り返し、下記式を満たす波長付近の光が強められ、結果として他の波長の光よりも強調されて素子の外に放出される。

$$(2 L) / \lambda + \Phi / (2 \pi) = m$$

(Lは光学的距離、 λ は取り出したい光の波長、mは整数、 Φ は光反射導電層 12、光反射層 14 での位相シフトである。)

尚、光学的距離Lは、光の通過する媒体の屈折率 n と実際の距離L R との積(n L R)である。

[0019]

本実施形態において、第一の有機EL素子部10では、光学的距離(光学膜厚)をL1としてあり、第二の有機EL素子部20ではL2としてある。L1とL2では、第一の無機化合物層21の膜厚に相当する分だけ光学的距離が異なっている。

即ち、第一の有機EL素子部10では、ある波長 $\lambda1$ の光を強調して素子の外部に取出すように設定でき、第二の有機EL素子部20では、 $\lambda1$ とは異なる波長 $\lambda2$ の光を強調して素子の外部に取出すように設定できる。これにより、これら2つの素子部から取り出される光の発光スペクトルをそれぞれ異なるものとすることができるので多色発光が可能となる。

[0020]

また、第一の有機EL素子部10及び第二の有機EL素子部20において、有機発光媒体層13、光反射層14及び透明電極層15は、共通した同一の膜として形成することができる。このため、製造工程が簡略化でき、工業生産上、極めて有利である。

[0021]

「第二の実施形態」

図2は、本発明の第二の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。

有機EL表示装置2は、基板11上に並置された第二の有機EL素子部20と、第三の有機EL素子部30とを有する。

第二の有機EL素子部20は、上述した第一の実施形態と同様である。

第三の有機EL素子部30は、基板11上に、光反射導電層12、第一の無機化合物層21、第二の無機化合物層31、有機発光媒体層13、光反射層14及び透明電極層15をこの順に積層した構造を有している。即ち、第二の無機化合物層31を形成した他は、第二の有機EL素子部20と同様であり、各層の機能も同様である。

[0022]

第三の有機EL素子部30に形成される第二の無機化合物層31は、第二の有機EL素子部20と異なる色を発光させるために、光学膜厚を調整するための層である。



有機EL表示装置 2 において、第二の有機EL素子部 2 0 及び第三の有機EL素子部 3 0 は、光反射導電層 1 2 と光反射層 1 4 の間を共振部とする共振器構造を有している。第二の有機EL素子部 2 0 では、光学的距離 (光学膜厚)をL 2 としてあり、第三の有機EL素子部 3 0 ではL 3 としてある。L 2 とL 3 では、第二の無機化合物層 3 1 の膜厚に相当する分だけ光学的距離が異なっている。

[0023]

即ち、第二の有機EL素子部20では、ある波長 λ 2を強調して素子の外部に光を取出すように設定でき、第三の有機EL素子部30では、 λ 2とは異なる波長 λ 3を強調して素子の外部に光を取出すように設定できる。これにより、これら2つの素子部から取り出される光の発光スペクトルをそれぞれ異なるものとすることができるので、多色発光が可能となる。

本実施形態では、第二の有機EL素子部20及び第三の有機EL素子部30の共振部の光学的距離を、有機発光媒体層13の膜厚ではなく、無機化合物層21,31の膜厚で制御できる。このため、有機発光媒体層13に使用する有機化合物が効率よく機能する最適な膜厚を保持しつつ、共振部の光学的距離を調整できる。従って、有機EL素子の発光効率を低下させることなく、多色発光が可能な有機EL表示装置を作製できる。

[0024]

尚、本実施形態では、基板11上に第二の有機EL素子部20と第三の有機EL素子部30の、二種のEL素子部を並置した構成としているが、これに限らず、例えば、基板11上に、無機化合物層を三層設けた第四の有機EL素子部を形成し、三種のEL素子部を並置した構成とすることもできる。

[0025]

[第三の実施形態]

図3は、本発明の第三の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。

有機EL表示装置3は、基板11上に並置された第一の有機EL素子部10、第二の有機EL素子部20及び第三の有機EL素子部30とを有する。

各有機EL素子部10,20,30の構成は、上述した第一及び第二の実施形態と同様であり、各層の機能も同様である。

[0026]

有機EL表示装置3において、各有機EL素子部10,20,30は、それぞれ、光学的距離(光学膜厚)の異なる共振器構造を有している。即ち、光学的距離を第一の有機EL素子部10ではL1とし、第二の有機EL素子部20ではL2とし、第三の有機EL素子部30ではL3としてある。

このため、各有機EL素子部10,20,30では、それぞれ波長の異なる光(λ 1, λ 2, λ 3)が強調されて素子の外部に取出されることになる。これにより、これら3つの素子部から取り出される光の発光スペクトルをそれぞれ異なるものとすることができるので、多色発光が可能となる。特に、各素子部において、それぞれ異なる三原色の1つを発光するように、共振部の光学的距離を設定することにより、フルカラー表示が可能な有機EL表示装置とすることができる。

[0027]

尚、図1~図3に示した各有機EL素子部は、光を透明電極15側から取り出すトップエミッションタイプであるが、光を基板11側から取り出すボトムエミッションタイプとしてもよい。

また、光反射層を有機発光媒体と透明電極層の間に形成しているが、これに限られず、 有機発光媒体層又は透明電極層の内部又は外部に形成してもよい。図4に光反射層の形成 位置の例を示す。

[0028]

例えば、図4 (a) に示すように、有機発光媒体の内部(有機発光媒体13aと13bの間)に光反射層14を設けてもよい。これにより、光反射導電層12と光反射層14で挟まれた有機発光媒体13aから発生した光は、共振部による調整を受けることになるが

出証特2005-3028991



、光反射層 1 4 より上部(光取り出し側)にある有機発光媒体 1 3 b から発生した光は、 共振部による調整を受けずに外部に放射することになる。

また、図4 (b) に示すように透明電極の内部(有機発光媒体15aと15bの間)、 又は図4 (c) に示すように透明電極の外部に、光反射層14を設けてもよい。これによ り透明電極の厚さによっても共振部の光学的距離を調整できる。

[0029]

続いて、本発明の有機EL表示装置の構成部材について説明する。

(1) 基板

基板としてはガラス板、ポリマー板等が好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が好ましい。ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等が好ましい。

[0030]

(2) 光反射導電層

光反射導電層を形成する材料としては、光反射性を有し、かつ電極としての機能を発揮できるものを使用する。光反射率は、20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。

具体的には、Al, Ag, Au, Pt, Cu, Mg, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na及びKからなる群から選ばれる金属又はこれを含む合金等が好ましく、Pt, Au, Cr, W, Mo, Ta及びNbが特に好ましい。

[0031]

光反射導電層の膜厚は、使用する材料にもよるが、 $100 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ とするのが好ましい。100 nmより小さいと光反射率が低下したり、電極層として用いる場合に電気抵抗が高くなるおそれがあり、 $1 \mu \text{ m}$ より大きいと、成膜に時間がかかり好ましくない。

[0032]

(3) 第一及び第二の無機化合物層

無機化合物層は、その可視光の波長領域(380 nm~780 nm)における光透過度が50%以上のものであれば特に限定なく使用できる。好ましくは、光透過度が80%以上の透過度を有するものがよい。

無機化合物としては、電荷注入性、導電性又は半導電性であるものが好ましい。具体的には、(a) 導電性ラジカル塩、(b) 遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属であるドナー成分からなるもの、(c) カルコゲナイド、カルコゲナイド及びアルカリ金属が挙げられる。

[0033]

(a) 導電性有機ラジカル塩としては、下記式で表されるものが挙げられる。

$D_y A_z$

[式中、Dは、ドナー性の分子又は原子であり、Aは、アクセプター性の分子又は原子であり、yは、 $1\sim5$ の整数であり、zは、 $1\sim5$ の整数である。]

Dとしては、Li、K、Na、Rb、Cs等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属、La、NH4等が好ましい。

Aとしては、TaF6、AsF6、PF6、ReO4、C1O4、BF4、Au (CN)2、Ni (CN)4、CoC14、CoBr、I3、I2Br、IBr2、AuI2、AuBr2、Cu5 I6、CuC14、Cu (NCS)2、FeC14、FeBr4、MnC14、KHg (SCN)4、Hg (SCN)3、NH4 (SCN)4等が好ましい。

[0034]

(b)遷移金属を含む導電性酸化物であるアクセプター成分と、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属であるドナー成分からなるものの、アクセプター成分としては、Li x Ti 2 O4 、Li x V2 O4 、Er x NbO3 、La x Ti O3 、Sr x VO3 、C



a x C r O 3 , S r x C r O 3 , A x M o O 3 , A V 2 O 5 (A = K, C s, R b, S r 、Na、Li、Ca)(x=0. $2\sim5$)からなる群から選択される少なくとも一つの酸 化物が好適である。

また、アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、上記Dと同様のものが好適である。

[0035]

(c) カルコゲナイドとしては、ZnSe、ZnS、TaSe、ZnO等が好 ましい。さらに、カルコゲナイド及びアルカリ金属からなることも好ましい。好ましい例 としては、LiZnSe、LiZnSi、LiZnO、LiInO等が挙げられる。

[0036]

また、無機酸化物も好ましく使用できる。例えば、In, Sn, Zn, Ce, Sm, P r, Nb, Tb, Cd, Ga, Al, Mo及びW等の酸化物が挙げられ、好ましくは、I n, Sn, Znを含む酸化物である。

[0037]

表示装置の製造を容易にするために、光反射導電層、第一の無機化合物層及び第二の無 機化合物層に使用する材料は、そのエッチング特性に差があることが好ましい。即ち、光 反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層の順に、エッチングがされやすい 材料を選択することが好ましい。

例えば、第一の無機化合物層に、光反射導電層よりも弱酸でエッチングされやすい材料 を選択し、第二の無機化合物層には、第一の無機化合物層よりも、さらに弱酸でエッチン グされやすい材料を選択する。

尚、各層を選択的にエッチングできる、エッチング液を有する材料を選択することも考 えられる。

[0038]

第一の無機化合物層及び第二の無機化合物層のエッチング特性を異なるものとするには 、両化合物層を形成する無機酸化物の結晶化度を調整する方法がある。結晶化度が高いほ ど、酸によるエッチングがされにくくなる傾向がある。

本発明においては、第一の無機化合物層の結晶化度を第二の無機化合物層の結晶化度よ り大きくすることで、両化合物層のエッチング特性に差を設けることができる。

[0039]

エッチング特性の違いを利用する例として、以下のようにウェットエッチング法で行な う例がある。

ガラス基板上にCrをスパッタリング製膜し、光反射導電層を形成する。この基板を硝 酸セリウムアンモニウム塩ー過酸化水素水(CAN)の混合液にてエッチングし、所望の パターンの光反射導電層付き基板を得る。

次に、ITOをスパッタリング製膜し、蓚酸水溶液によりエッチングし、所望のパター ンのアモルファス(非結晶性)ITO膜付基板を得る。

この基板を230℃で30分間加熱処理することで、第一の無機化合物層である結晶性 ITO膜付基板を得ることができる。結晶性ITO膜とすることで、蓚酸水溶液でエッチ ングされない層を形成できる。

さらに、その上にIZOをスパッタリング製膜し、蓚酸水溶液でエッチングして所望の パターンの第二の無機化合物層付基板を得る。尚、第二の無機化合物層として、非結晶性 ITOを用いることもできる。

[0040]

尚、結晶化度は、X線回折測定によって測定できる。即ち、試料表面にX線を照射し、 回折線の角度(2θ)と強度を測定して、回折ピークの積分強度比から結晶化度を求める

[0041]

第一の無機化合物層が結晶質であり、第二の無機化合物層が非結晶質であることも好ま しい。これにより、第二の無機化合物層を第一の無機化合物層よりも弱酸でエッチングさ れやすくできる。



[0042]

最も弱酸でエッチングされやすい無機化合物の例としては、酸化インジウムー酸化亜鉛(IZO)、IZOにランタノイド系金属酸化物を添加したもの等が挙げられる。ランタノイド系金属酸化物としては、例えば、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、及び酸化ルテチウム等が挙げられる。

尚、ランタノイド系金属酸化物の含有割合は、金属酸化物層における金属酸化物の全金 属原子に対して 0. 1~10原子%とするのが好ましい。

また、水素等の存在下で、酸化インジウムー酸化錫(ITO)をスパッタリングして得られる非結晶性のITOも好適である。

[0043]

光反射導電層よりも弱酸でエッチングでき、上記の無機化合物よりもエッチングされにくいものとしては、ITO,酸化インジウム一酸化セリウム化合物,酸化インジウム一酸化セリブデン化合物等が挙げられる。非結晶性ITO及び上記化合物の非結晶性物質も好ましい。上述したように、非結晶性ITO及び上記化合物の非結晶性物質は、熱アニールにより結晶性化合物にできるため、第一の無機化合物層上に第二の無機化合物層を製膜する場合には特に好適である。

[0044]

第一の無機化合物層をITO、第二の無機化合物層をIZOとすることが、エッチング時に下地となる層のダメージを低減できるため好ましい。

[0045]

第一の無機化合物層及び第二の無機化合物層の膜厚は、各EL素子部の共振部において、所望の波長の光が共振されるように適宜調整すればよい。好ましくは、5 nm~100 nmの範囲とする。

[0046]

(4) 有機発光媒体層

有機発光媒体層は、少なくとも発光層を含む単層又は積層体であり、例えば、以下のような構成がある。

- (i) 発光層/正孔注入層
- (ii) 発光層/正孔輸送層/正孔注入層
- (iii) 電子注入層/発光層/正孔注入層
- (iv) 電子注入層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層
- (v) 電子注入層/電子輸送層/発光層/正孔注入層
- (vi) 電子注入層/電子輸送層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層

[0047]

(4-1) 発光層

発光層を形成する方法としては、蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

尚、発光層は発色の異なる層を複数形成してもよい。例えば、青色系発光層と橙色系発 光層を積層することによって、白色発光を得ることができる。また、発光層に2種以上の 発光材料を混合した層も使用できる。この場合、単層でも積層でも使用できる。

[0048]

発光層に用いられる材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であり、一般的に、蛍光性材料とリン光性材料が用いられる。発光効率の面ではリン光性が好ましいが、以下においては蛍光性材料を例に挙げて説明する。

[0049]

発光材料としては、式(1)で示される材料を発光材料として用いることが望ましい。



【化1】

$\left(Ar^{1}\right)_{1}\left(X\right)_{m}$

(式中、Ar l は核炭素数 $6\sim5$ 0 の芳香族環、Xは置換基、 l は $1\sim5$ の整数、m は $0\sim6$ の整数である。)

[0050]

 Ar^1 は、具体的には、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

[0051]

好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環、トリナフチレン環等が挙げられる。

[0052]

さらに好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、ピレン環、クリセン環、ペリレン環等が挙げられる。

[0053]

又は、具体的には、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim5$ 0 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 $5\sim5$ 0 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim5$ 0 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim5$ 0 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim5$ 0 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 $5\sim5$ 0 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 $5\sim5$ 0 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim5$ 0 のカルボキシル基、置換又は無置換のスチリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等である。

[0054]

[0055]

好ましくはフェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、9ーフェナントリル基、1ーナフタセニル基、2ーナフタセニル基、9ーナフタセニル基、1ーピレニル基、2ーピレニル基、4ーピレニル基、2ービフェニルイル基、3ービフェニルイル基、4ービフェニルイル基、oートリル基、mートリル基、pートリル基、pーtーブチルフェニル基、2ーフルオレニル基、9,9ージメチルー2ーフルオレニル基、3ーフルオランテニル基等が挙げられる。

[0056]

置換もしくは無置換の核原子数 $5\sim 5$ 0 の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニ

出証特2005-3028991



ル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4 -インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソイ ンドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3 ーフリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5 -ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフ ラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラ ニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノ リル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノ リル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノ リル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサ リニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カ ルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フ ェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェ ナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナ ンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリ ジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリ ジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イ ル基、1,7-フェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基 、1,7-フェナンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1 7-フェナンスロリン-9-イル基、1,7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリンー4ーイル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェ ナンスロリン-6-イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナン スロリン-9-イル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンス ロリン-2-イル基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリ ンー4-イル基、1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリンー 6-イル基、1,9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、1,9-フェナンスロリン-10-イル基、1,10-フェナンスロリン-2-イル基、1,10-フェナンスロリン-3-イル基、1,10-フェナンスロリン-4-イル基、1,10-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-1-イ ル基、2,9-フェナンスロリン-3-イル基、2,9-フェナンスロリン-4-イル基 、2,9-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-6-イル基、2 , 9 -フェナンスロリン-7-イル基、2,9-フェナンスロリン-8-イル基、2,9 ーフェナンスロリンー10-イル基、2,8-フェナンスロリン-1-イル基、2,8-フェナンスロリンー3ーイル基、2,8ーフェナンスロリンー4ーイル基、2,8ーフェ ナンスロリン-5-イル基、2,8-フェナンスロリン-6-イル基、2,8-フェナン スロリン-7-イル基、2,8-フェナンスロリン-9-イル基、2,8-フェナンスロ リン-10-イル基、2,7-フェナンスロリン-1-イル基、2,7-フェナンスロリ ン-3-イル基、2,7-フェナンスロリン-4-イル基、2,7-フェナンスロリン-5-イル基、2,7-フェナンスロリン-6-イル基、2,7-フェナンスロリン-8-イル基、2,7ーフェナンスロリン-9-イル基、2,7ーフェナンスロリン-10-イ ル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノ チアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジ ニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、 4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサ ブリル基、5-オキサブリル基、2-オキサジアブリル基、5-オキサジアブリル基、3 - フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、 2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロー ルー5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、

出証特2005-3028991



3-メチルピロールー4-イル基、3-メチルピロールー5-イル基、2-tーブチルピロールー4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロールー1-イル基、2-メチルー1-インドリル基、4-メチルー1-インドリル基、2-メチルー3-インドリル基、2-メチルー3-インドリル基、2-tーブチル1-インドリル基、2-tーブチル3-インドリル基、4-tーブチル3-インドリル基等が挙げられる。

[0057]

置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基 、プロビル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチ ル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシ メチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチ ル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシー t ーブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基 、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロ ロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロローt-ブチル基、1, 2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチ ル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル基、1,3-ジブロモイソプロ ピル基、2,3-ジブロモーt-ブチル基、1,2,3-トリブロモプロピル基、ヨード メチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2 -ジョードエチル基、1,3-ジョードイソプロピル基、2,3-ジョード-t-ブチル 基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-ア ミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノ イソプロピル基、2,3-ジアミノーt-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基 、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基 、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノー t ーブチル基、1,2,3ートリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1ーニトロエチル基 、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトローt-ブチル基、1,2,3-トリニトロプ ロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、 4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボル ニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられる。

[0058]

置換もしくは無置換の炭素数 $1 \sim 5$ 0 のアルコキシ基は- O Y で表される基であり、Y の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、sー ブチル基、イソブチル基、 t ーブチル基、 n ーペンチル基、 n ーヘキシル基、 n ーヘプチ ル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシ エチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒ ドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシーt-ブチル基、1,2,3-トリヒド ロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-ク ロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロローtーブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1 -ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエ チル基、1,3-ジブロモイソプロピル基、2,3-ジブロモーt-ブチル基、1,2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基 、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエチル基、1,3-ジヨードイソプロピル 基、2,3-ジョードーt-ブチル基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチ ル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジ アミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノーt-ブチル基、 1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ エチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソ



プロピル基、2,3-ジシアノーt-ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニ トロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1 , 2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトローt-ブ チル基、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0059]

置換もしくは無置換の炭素数1~50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニル イソプロピル基、フェニルー t ーブチル基、 α ーナフチルメチル基、 1 ー α ーナフチルエ チル基、 $2-\alpha-$ ナフチルエチル基、 $1-\alpha-$ ナフチルイソプロピル基、 $2-\alpha-$ ナフチ ルイソプロピル基、 β ーナフチルメチル基、 $1-\beta$ ーナフチルエチル基、 $2-\beta$ ーナフチ ルエチル基、 $1-\beta-$ ナフチルイソプロピル基、 $2-\beta-$ ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル) エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチル ベンジル基、oーメチルベンジル基、pークロロベンジル基、mークロロベンジル基、o -クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジ ル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒド ロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノ ベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m ーニトロベンジル基、 o ーニトロベンジル基、 p ーシアノベンジル基、mーシアノベンジ ル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロ ロー2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0060]

置換もしくは無置換の核原子数 $5\sim 50$ のアリールオキシ基は-OY, と表され、Y, の例としてはフェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、1ーアントリル基、2ーア ントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フ ェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、 2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレ ニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-タ ーフェニルー4-イル基、p-ターフェニルー3-イル基、p-ターフェニルー2-イル 基、m-ターフェニルー4-イル基、m-ターフェニルー3-イル基、m-ターフェニル -2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基 、p- (2-フェニルプロピル) フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル - 1 -ナフチル基、 4 -メチル- 1 -アントリル基、 4 ' -メチルビフェニルイル基、 4 "ーtーブチルーpーターフェニルー4ーイル基、2ーピロリル基、3ーピロリル基、ピ ラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル 基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、 5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、 3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、 5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾ フラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフ ラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3 ーキノリル基、4ーキノリル基、5ーキノリル基、6ーキノリル基、7ーキノリル基、8 ーキノリル基、1ーイソキノリル基、3ーイソキノリル基、4ーイソキノリル基、5ーイ ソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キ ノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、 2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニ ル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル 基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基 、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,



7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イル基、1,7-フェナンスロリンー4ーイル基、1,7ーフェナンスロリンー5ーイル基、1,7ーフェ ナンスロリンー6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナン スロリン-9-イル基、1、7-フェナンスロリン-10-イル基、1、8-フェナンス ロリン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリ ンー4-イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリンー 6-イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イ ル基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基 、1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリン-6-イル基、1 9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、1,9 ーフェナンスロリンー10ーイル基、1,10ーフェナンスロリンー2-イル基、1,1 0-フェナンスロリン-3-イル基、1,10-フェナンスロリン-4-イル基、1,1 0-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-1-イル基、2,9-フェナンスロリンー3ーイル基、2,9ーフェナンスロリンー4ーイル基、2,9ーフェ ナンスロリンー5ーイル基、2,9ーフェナンスロリンー6ーイル基、2,9ーフェナン スロリン-7-イル基、2,9-フェナンスロリン-8-イル基、2,9-フェナンスロ リン-10-イル基、2,8-フェナンスロリン-1-イル基、2,8-フェナンスロリ ンー3ーイル基、2,8ーフェナンスロリンー4ーイル基、2,8ーフェナンスロリンー 5-イル基、2,8-フェナンスロリン-6-イル基、2,8-フェナンスロリン-7-イル基、2,8-フェナンスロリン-9-イル基、2,8-フェナンスロリン-10-イ ル基、2,7-フェナンスロリン-1-イル基、2,7-フェナンスロリン-3-イル基 、2,7-フェナンスロリン-4-イル基、2,7-フェナンスロリン-5-イル基、2 7-フェナンスロリン-6-イル基、2,7-フェナンスロリン-8-イル基、2,7 ーフェナンスロリンー9-イル基、2,7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェ ナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、 3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェ ノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル 基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジ アゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール -1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2 ーメチルピロールー5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール-4 - イル基、3 - メチルピロール-5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル 基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル1-インドリル基、4tーブチル1ーインドリル基、2-t-ブチル3-インドリル基、4-t-ブチル3-イ ンドリル基等が挙げられる。

[0061]

置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基は-SY"と表され、Y"の 例としてはフェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、1ーアントリル基、2ーアン トリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェ ナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2 ーナフタセニル基、9ーナフタセニル基、1ーピレニル基、2ーピレニル基、4ーピレニ ル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ター フェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基 、m-ターフェニルー4-イル基、m-ターフェニルー3-イル基、m-ターフェニルー 2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、 p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチルー 1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"



- t - ブチル- p - ターフェニル- 4 - イル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラ ジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基 、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-イ ンドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5 ーイソインドリル基、6ーイソインドリル基、7ーイソインドリル基、2ーフリル基、3 -フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5 ーベンゾフラニル基、6ーベンゾフラニル基、7ーベンゾフラニル基、1ーイソベンゾフ ラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラ ニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4ーキノリル基、5ーキノリル基、6ーキノリル基、7ーキノリル基、8ー キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソ キノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノ キサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2 - カルバブリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル 基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基 、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、 9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-ア クリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7 ーフェナンスロリンー2ーイル基、1,7ーフェナンスロリンー3ーイル基、1,7ーフ ェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナ ンスロリン-6-イル基、1,7-フェナンスロリン-8-イル基、1,7-フェナンス ロリン-9-イル基、1,7-フェナンスロリン-10-イル基、1,8-フェナンスロ リン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリン -4-イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリン-6 ーイル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イ ル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イル 基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基、 1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、1,9-フェナンスロリン-10-イル基、1,10-フェナンスロリン-2-イル基、1,10 -フェナンスロリン-3-イル基、1,10-フェナンスロリン-4-イル基、1, -フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-1-イル基、2,9-フ ェナンスロリン-3-イル基、2,9-フェナンスロリン-4-イル基、2,9-フェナ ンスロリン-5-イル基、2、9-フェナンスロリン-6-イル基、2、9-フェナンス ロリン-7-イル基、2,9-フェナンスロリン-8-イル基、2,9-フェナンスロリ ン-10-イル基、2,8-フェナンスロリン-1-イル基、2,8-フェナンスロリン -3-イル基、2,8-フェナンスロリン-4-イル基、2,8-フェナンスロリン-5 ーイル基、2,8-フェナンスロリン-6-イル基、2,8-フェナンスロリン-7-イ ル基、2,8-フェナンスロリン-9-イル基、2,8-フェナンスロリン-10-イル 基、2,7-フェナンスロリン-1-イル基、2,7-フェナンスロリン-3-イル基、 2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2,7-フェナンスロリン-8-イル基、2,7-フェナンスロリンー9ーイル基、2、7ーフェナンスロリンー10ーイル基、1ーフェナ ジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3 ーフェノチアジニル基、4ーフェノチアジニル基、1ーフェノキサジニル基、2ーフェノ キサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基 、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジア ゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロールー 1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロールー5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロールー



2-イル基、3-メチルピロールー4-イル基、3-メチルピロールー5-イル基、2-t-ブチルピロールー4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロールー1-イル基、2-メチルー1-インドリル基、4-メチルー1-インドリル基、2-メチルー3-インドリル基、4-メチルー3-インドリル基、4-メチルー3-インドリル基、4-オーガチル1-インドリル基、4-t-ブチル3-インドリル基等が挙げられる。

[0062]

置換もしくは無置換の炭素数 $1 \sim 5$ 0 のカルボキシル基は、- C O O Z と表され、Z の 例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチ ル基、イソブチル基、tーブチル基、nーペンチル基、nーヘキシル基、nーヘプチル基 、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチ ル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロ キシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシーt-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキ シプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロ イソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロー t ーブチル基、1,2,3ートリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1ーブ ロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル 基、1,3-ジブロモイソプロピル基、2,3-ジブロモーt-ブチル基、1,2,3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2 - ヨードイソブチル基、1,2-ジョードエチル基、1,3-ジョードイソプロピル基、 2, 3-ジョードー t ーブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基 、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミ ノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノーt-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチ ル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロ ピル基、2,3-ジシアノーtーブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロ メチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2 ージニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトローtーブチル 基、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0063]

置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2,2-ジフェニル-1-ビニル基、1,2,2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

[0064]

-ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

1は、 $1\sim5$ 、好ましくは $1\sim2$ の整数である。mは、 $0\sim6$ 、好ましくは $0\sim4$ の整数である。

[0065]

尚 $1 \ge 2$ の時、1 個のA r^1 はそれぞれ同じでも異なっていても良い。また $m \ge 2$ の時、m 個のX はそれぞれ同じでも異なっていても良い。式(1)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。

[0066]





[0067]

発光層に蛍光性化合物をドーパントとし添加し、発光性能を向上させることができる。 ドーパントは、それぞれ長寿命等パント材料として公知のものを用いることが可能であるが、式(2)で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが好ましい。

[0068]



$$Ar^{2} - \left(N \atop Ar^{4}\right)_{p}$$

(2)

(式中、Ar 2 ~Ar 4 は置換又は無置換の核炭素数6~50の芳香族基、置換又は無置換のスチリル基、pは1~4の整数である。)

[0069]

置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim50$ の芳香族基の例としては、フェニル基、1-+フチル基、2-+フチル基、1--アントリル基、2--アントリル基、9-アントリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、2-フェナントリル基、2-プェナントリル基、2-プェナントリル基、2-プェニル基、2-プェニル基、2-プェニルスル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルイル基、2-ピフェニルー2-イル基、2-ピフェニルー2-イル基、2-プェニルー2-イル基、2-プェニルー2-1ルル基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルル 基、2-7ルオ ル 基、2-7ルオ ル 基、2-7ルオ レ ニル基、2-7ルオ レ ニル基、2-7ルオ レ ニル基、2-7ルオ レ ニル基、2-7ルオ レ ニル基、2-7ルオ レ ニル 基、2-7ルオ レ ニル 基、2-7ルオ レ ニル 基、2-7ルオ レ ニル 基、2-7ルオ レ ニル 基等が挙げられる。

[0070]

好ましくはフェニル基、1ーナフチル基、2ーナフチル基、9ーフェナントリル基、1ーナフタセニル基、2ーナフタセニル基、9ーナフタセニル基、1ーピレニル基、2ーピレニル基、4ーピレニル基、4ービフェニルイル基、3ービフェニルイル基、4ービフェニルイル基、oートリル基、mートリル基、pートリル基、pーtーブチルフェニル基、2ーフルオレニル基、9,9ージメチルー2ーフルオレニル基、3ーフルオランテニル基等が挙げられる。

[0071]

置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2, 2-ジフェニル-1-ビニル基、1, 2, 2-ドリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

[0072]

pは1~4の整数である。

尚、 $p \ge 2$ の時、p 個のA r 3 、A r 4 はそれぞれ同じでも異なっていても良い。式(2)で表わされる化合物の具体例を以下に示す。

[0073]









[0074]

(4-2) 正孔輸送層

本発明では、発光層と正孔注入層の間に正孔輸送層を設けることができる。 正孔輸送層は、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましい。即ち、正孔 の移動度が、 $10^4\sim10^6~{
m V/c}$ mの電界印加時に、 $10^{-4}~{
m cm}^2/{
m V}$ ・秒以上であ ると好ましい。

[0075]

正孔輸送層を形成する材料としては、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣 用されているものや、EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のもの を選択して用いることができる。

[0076]

具体例としては、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照) 、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾー ル誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国 特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-10 8667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピ



ラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4 ,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報 、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報 、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報 、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,61 5,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47 -25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同 54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,4 50号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同 第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,9 6 1 号明細書、同第4, 0 1 2, 3 7 6 号明細書、特公昭4 9 - 3 5 7 0 2 号公報、同3 9-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報 、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ 置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘 導体(米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン 誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-1 10837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書 、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公 報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報 、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘 導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14 642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-366 74号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-9345 5号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-1750 52号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリ シラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-2822 63号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー (特にチオフェンオリゴマー) 等を挙げることができる。

[0077]

正孔輸送層は上述した化合物を、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により形成することができる。正孔輸送層の膜厚は特に制限されないが、好ましくは5 n m ~ 5 μ m、特に好ましくは5 ~ 4 0 n m である。正孔輸送層は上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよい。また、別種の化合物からなる正孔輸送層を積層したものであってもよい。

[0078]

(4-3) 正孔注入層

正孔注入層の材料としては正孔輸送層と同様の材料を使用することができるが、ポルフィリン化合物 (特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物 (米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0079]

また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス (N-(1-t))-N-(1-t) (N-(1-t)) (N-(1-t))



TAと略記する)等を挙げることができる。

[0800]

また芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔 注入層の材料として使用することができる。また有機半導体層も正孔注入層の一部である が、これは発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以 上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオ フェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリ ゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等 を用いることができる。

[0081]

正孔注入層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、L B法等の公知の方法により形成することができる。

正孔注入層としての膜厚は、陽極の成膜時のダメージを回避するために、40 n m~1 000nmにすることが好ましい。より好ましくは60~300nm、さらに好ましくは 100~200nmである。

[0082]

正孔注入層は上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよい。又は 、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

[0083]

(4-4) 電子輸送層

本発明では、陰極と発光層の間に電子輸送層を設けることができる。

電子輸送層は数 n m \sim 数 μ m の膜厚で適宜選ばれるが、 $10^4\sim10^6~{
m V/c}$ m の電界 印加時に電子移動度が $10^{\frac{1}{2}}$ c m 2 / V s 以上であるものが好ましい。

[0084]

電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属 錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオ キシノイド化合物が挙げられる。

[0085]

例えば、発光材料の項で記載したAlqを電子注入層として用いることができる。

[0086]

一方、オキサジアゾール誘導体としては、下記の式で表される電子伝達化合物が挙げら れる。

【化5】

$$Ar^{5}$$
 Ar^{6}
 Ar^{7}
 Ar^{8}
 Ar^{10}
 Ar^{11}
 Ar^{11}
 Ar^{11}
 Ar^{12}
 Ar^{13}

(式中、A r 5 , A r 6 , A r 7 , A r 9 , A r 1 0 , A r 1 3 はそれぞれ置換又は無置 換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい。またAr⁸ , Ar^{1} , Ar^{1} は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても 異なっていてもよい)



[0087]

ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基 、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビ フェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また 置換基としては炭素数 $1\sim1$ 0 のアルキル基、炭素数 $1\sim1$ 0 のアルコキシ基又はシアノ 基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

[0088]

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。

[146]

[0089]

下記式で表される含窒素複素環誘導体

【化7】

(式中、 $A^1 \sim A^3$ は、窒素原子又は炭素原子である。

Rは、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していても よい炭素数3~60のヘテロアリール基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20 のハロアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基であり、nは0から5の整数であり、 nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なっていてもよい。

また、隣接する複数のR基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環 、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。



 Ar^{14} は、置換基を有していてもよい炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基である。

 $A r^{1.5}$ は、水素原子、炭素数 $1 \sim 2.0$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 2.0$ のハロアルキル基、炭素数 $1 \sim 2.0$ のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 $6 \sim 6.0$ のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 $3 \sim 6.0$ のヘテロアリール基である。

ただし、 $A r^{1/4}$ 、 $A r^{1/5}$ のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数 $1 0 \sim 6 0$ の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数 $3 \sim 6 0$ のヘテロ縮合環基である。

 L^1 、 L^2 は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数 $6\sim60$ の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数 $3\sim60$ のヘテロ縮合環又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

[0090]

下記式で表される含窒素複素環誘導体

 $HAr - L^3 - Ar^{\frac{1}{1}} - Ar^{\frac{1}{7}}$

(式中、HArは、置換基を有していても良い炭素数3~40の含窒素複素環であり、

L³ は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

 $A r^{16}$ は、置換基を有していてもよい炭素数 $6 \sim 60$ の 2 価の芳香族炭化水素基であ

 $A r^{17}$ は、置換基を有していてもよい炭素数 $6 \sim 60$ のアリール基又は、置換基を有していてもよい炭素数 $3 \sim 60$ のヘテロアリール基である。)

[0091]

特開平第09-087616号公報に示されている、下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子

【化8】

$$R^4$$
 R^4
 R^1
 R^2
 R^1
 R^2

(式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 から 6 までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は Q^1 と Q^2 が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニルルボニルルボニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキンカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフィニル基、カルバモイル基、アリールオキシ基、イソシアオート基、イソシアネート基、イソシアネート基、イソチオシアネート基もしくはデノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

[0092]

特開平第09-194487号公報に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体



【化9】 R⁷ R⁶ R⁸ Si Q⁴

(式中、 Q^3 及び Q^4 は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭 化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置 換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はQ³とQ⁴が結合して飽和もしくは 不飽和の環を形成した構造であり、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換 もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基 、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ 基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル オキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スル ファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アル キニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シア ネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシア ノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である(但し、R⁵及 \ddot{U} R 8 がフェニル基の場合、Q 3 及 \ddot{U} Q 4 は、アルキル基及びフェニル基ではなく、R 5 及 U R 8 がチエニル基の場合、 Q^3 及 U Q 4 は、一価炭化水素基を、 R^6 及 U R 7 は、ア ルキル基、アリール基、アルケニル基又は R^6 と R^7 が結合して環を形成する脂肪族基を 同時に満たさない構造であり、 R^5 及び R^8 がシリル基の場合、 R^6 、 R^7 、 Q^3 及びQ 4 は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 R^5 及び R^6 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 Q^3 及び Q^4 は、アルキル基及びフェニル基で はない。))

[0093]

-特再第2000-040586号公報に示されている下記式で表されるボラン誘導体 【化10】

(式中、R 9 ~R 1 6及びQ 8 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、Q 5 、Q 6 及びQ 7 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、Q 7 とQ 8 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、rは1~3の整数を示し、rが2以上の場合、Q 7 は異なってもよい。但し、rが1、Q 5 、Q 6 及びR 1 0がメチル基であって、R 1 6が水素原子又は置換ボリル基の場合、及びrが3でQ 7 がメチル基の場合を含まない。)

[0094]

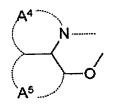
特開平10-088121に示されている下記式で示される化合物



【化11】

[式中、 Q^9 及び Q^{10} は、それぞれ独立に、下記式で示される配位子を表し、 L^4 は、 ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル 基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^{17}$ (R 17は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキ ル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)又は $-O-Ga-Q^{1\ 1}$ $(Q^{1\ 2})$ $(Q^{1\ 1}$ 及び $Q^{1\ 2}$ は、 Q^{9} 及び $Q^{1\ 0}$ と同じ意味を表す 。) で示される配位子を表す。]

[0095]【化12】



(式中、環 A^4 および A^5 は、置換基を有してよい互いに縮合した6 員アリール環構造で ある。)

[0096]

この金属錯体はn型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯 体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も 強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

[0097]

上記式の配位子を形成する環A 4 及びA 5 の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭 素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、se cーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基 、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基 、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル 基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロ フェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、nーブトキシ基、ter tーブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロ ポキシ基、2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3ーへ キサフルオロー2ープロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)へキシルオキシ基等の置 換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-ter tーブチルフェノキシ基、3ーフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3ー トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチ オ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリ フルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、pー ニトロフェニルチオ基、ptert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ 基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3ートリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換も しくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエ チルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミ ノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミ ノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(



アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチ ルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモ イル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等 のカルバモイル基、カルボン酸基、スルフォン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シク ロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラ ニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基 、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、 キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モ ルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チ オフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリ ル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベン ゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合し てさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0098]

(4-5)電子注入層

本発明においては陰極と電子注入層の間又は陰極と発光層の間に絶縁体や半導体からな る電子注入層を設けることができる。このような電子注入層を設けることで、電流のリー クを有効に防止して、電子注入性の向上が図られる。

絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、ア ルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化アルミニウム、窒 化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸 化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等の金属化合物を単独又は組み合わせて 使用するのが好ましい。これらの金属化合物の中でもアルカリ金属カルコゲナイドやアル カリ土類金属のカルコゲナイドが電子注入性の点で好ましい。好ましいアルカリ金属カル コゲナイドとしては、Li2 O、LiO、Na2 S、Na2 Se及びNaOが挙げられる 。好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、CaO、BaO、SrO、BeO 、BaS、及びCaSeが挙げられる。アルカリ金属のハロゲン化物としては、LiF、 NaF、KF、LiC1、KC1及びNaC1等を挙げることができる。アルカリ土類金 属のハロゲン化物としては、CaF2、BaF2、SrF2、MgF2及びBeF2等の フッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0099]

電子注入層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、A1、Ga、In、 Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及びZnからなる群から選ばれる少なくとも 一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせ が挙げられる。

[0100]

電子注入層は、微結晶又は非結晶質であることが好ましい。均質な薄膜が形成されるた めに、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができるからである。

尚、2種以上の電子注入層を積層して使用してもよい。

[0101]

(4-6) 還元性ドーパント

本発明では、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを 含有させることができる。還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質 をいう。従って、還元性を有するものであれば、様々なものが用いることができる。例え ば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金 属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土 類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類 金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体等を好適に使用することができる。

好ましい還元性ドーパントとしては、Na (仕事関数:2.36 e V)、K (仕事関数 : 2. 28eV)、Rb (仕事関数: 2. 16eV)及びCs (仕事関数: 1. 95eV



)等のアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0~2.5eV)、及びBa(仕事関数:2.52eV)等のルカリ土類金属が挙げられる。これらのなかで、K、Rb及びCsが好く、より好ましくは、Rb又はCsであり、さらに好ましいのは、Csである。尚、これら2種以上のアルカリ金属の組合わせも好ましく、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK 、Cs とRb あるいはCs とNa と K との組み合わせは特に好ましい。

[0102]

[0103]

(5) 光反射層

光反射層は、有機発光媒体層で発生した光の反射・透過し、上述した光反射導電層とと もに光共振部を形成することのできるものを使用する。具体的には、金属、誘電体多層膜 等が使用できる。

金属としては、Ag, Mg, Al, Au, Pt, Cu, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Li, Mn, Ca, Yb, Ti, Ir, Be, Hf, Eu, Sr, Ba, Cs, Na及び K等の金属又はこれら金属からなる合金を挙げることができる。これらのうちで、Al, Ag, Mg, Ce, Na, K, Cs, Li, Au, Pt, Cu, Ca及びBaが好ましい

誘電体多層膜は、低屈折材料と高屈折材料を、それぞれの光学膜厚(屈折率と膜厚の積)が光の波長の4分の1となるように多層積層した膜である。低屈折材料の具体例としては、SiOx, NaF, LiF, CaFx, AlFx, MgFxを挙げることができる。高屈折材料の具体例としては、AlOx, MgOx, NdOx, TiOx, CeOx, PbOx, ZnS, CdS, ZnSe を挙げることができる。尚、xの好適範囲は1 < x < 3である。

[0104]

光反射層の膜厚は、 $2nm\sim500nm$ とすることが好ましい。2nmより薄いと陰極として用いたときに電子注入性が低下するため、素子の発光効率が低下したり、素子の作製が困難になるおそれがあり、500nmより厚いと、光線透過率が低下するため光の取り出し効率が低下するおそれがある。

光反射層の膜厚は、特に5 nm~300 nmとすることが好ましい。

[0105]

(6)透明電極層

透明電極としては、ITO、IZO、酸化錫(NESA)、金、銀、白金、銅等があげられる。この中で、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)は室温で成膜できること、非結晶性が高いので剥離等が起きにくいことから特に好ましい。

[0106]

透明電極層のシート抵抗は、 $1000\Omega/\square$ 以下が好ましい。より好ましくは、 $800\Omega/\square$ 、さらに好ましくは、 $500\Omega/\square$ である。

発光を取出すため、電極の発光に対する透過率を10%より大きくすることが好ましい。より好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

透過率及び抵抗値を考慮して、透明電極層の膜厚は、 $5 \text{ nm} \sim 1 \text{ 0 0 0 nm}$ とすることが好ましい。

[0107]

(7)その他

上記の各層の他、例えば、色変換部及び/又はカラーフィルタを透明電極層の上部に形成してもよい。この場合、色変換部及び/又はカラーフィルタと透明電極層の間に平坦化膜を形成してもよい。色変換部やカラーフィルタを形成することにより、二種のEL素子部からなる有機EL表示装置(第一及び第二実施形態を参照)でもフルカラー表示が可能



となる。

色変換部とは、青色発光を吸収して緑色又は赤色の光に変換する色変換膜をいう。色変 換部としては、蛍光変換膜等が使用できる。

カラーフィルタは、素子から放射した光の所望の波長の光のみを透過し、他の発光を遮 断する膜である。

本発明の表示装置では、各EL素子部で発光色が異なるため、カラーフィルタを用いる ことが好ましい。

色変換部及びカラーフィルタは、特に限定されるものではなく、公知のものが使用でき る。

[0108]

次に、本発明の有機EL表示装置の製造方法について説明する。ここでは、上述した実 施形態のうち、第三の実施形態の有機EL表示装置を、ウェットエッチング法を含む方法 にて製造した例を説明する。尚、他の実施形態についても本製造方法と同様にして製造で きる。また、有機EL表示装置の製造方法は、下記の方法に限定されるものではない。

[0109]

図5は、基板上に、光反射導電層、第一の無機化合物層及び第二の無機化合物層を形成 する工程を示す図であり、図6は、有機発光媒体層等の形成工程を示す図である。以下、 図面に沿って、有機EL表示装置の製造方法を説明する。

基板11上に、光反射導電層12を形成する材料をスパッタリングし、製膜した後(図 5 (a))、フォトリソグラフィ等によって、所望の形状のパターンにエッチングする(図5 (b))。

[0110]

続いて、第一の無機化合物層21を形成する材料をスパッタリングし、製膜した後(図 5 (c))、上記と同様にエッチング液によって不用部をエッチングし、第二及び第三の 有機EL素子部の光反射導電層12上に形成する(図5 (d))。

上述したように、光反射導電層、第一の無機化合物層、第二の無機化合物層の順に、エ ッチングがされやすい材料を選択することにより、先に形成した光反射導電層12をエッ チングすることなく、第一の無機化合物層21を形成することができる。

[0111]

さらに、第二の無機化合物層31を形成する材料をスパッタリングし、製膜した後(図 5 (e))、エッチング液によって不用部をエッチングし、第三の有機EL素子部の第一 の無機化合物層21上に形成する(図5(f))。

[0 1 1 2]

この光反射導電層12及び各無機化合物層を形成した基板上に、有機発光媒体層13(図6 (a))、光反射層14 (図6 (b)) 及び透明電極層15 (図6 (c)) をこの順 に製膜して、有機EL表示装置3を製造できる。

有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されず、従来公知のスパッタリング法、真空 蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディッピング法、スピ ンコーティング法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法によっ て形成することができる。

【実施例】

[0113]

本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例1

図5に示す製造工程により、図3に示す有機EL表示装置を作製した。

25 mm×75 mm×1. 1 mm厚のガラス基板に、Crをスパッタ成膜し、膜厚30 0 n mの光反射導電層を形成した(図5 (a)参照)。この基板を硝酸セリウムアンモニ ウム塩ー過酸化水素水の混合液にてエッチングし、パターン化した光反射導電層付き基板 を得た(図5(b)参照)。

この光反射導電層付き基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、ITOをスパッ



タ成膜し、145 nmの第一の無機化合物層を形成した(図5 (c)参照)。この時のスパッタ雰囲気は、スパッタ圧力の8%(分圧)の水素を添加して行った。その後、蓚酸水溶液(蓚酸:3.5 wt%)によりエッチングし、パターン化した第一の無機化合物層付き基板を得た(図5 (d)参照)。

次に、この基板を 230 \mathbb{C} の加熱炉にて 30 \mathbb{C} 問熱処理して、 \mathbb{C} \mathbb{C}

[0114]

続いて、有機発光媒体層を以下のように形成した。

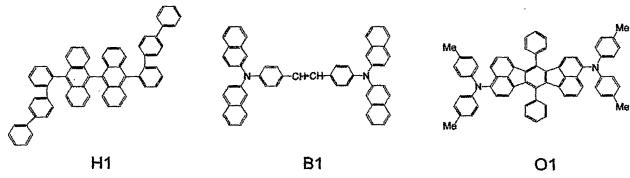
次に、このTPD232膜上に、膜厚10nmの4,4'ービス [N-(1-+)] N-(1-+) N-(1-+)

さらに、下記に示す化合物(H1)と化合物(B1)を40:1の重量比で蒸着し、膜厚5nmに成膜した。これは青色発光層として機能する。

さらに、化合物(H 1)と化合物(O 1)を 3 7. 5:1の重量比で蒸着し、膜厚 1 5 n m に成膜した。これは、橙色発光層として機能する。

この膜上に電子輸送層として、膜厚5nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下「Alq」と略記する。)を成膜し、さらに、電子注入層として、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着し、Alq:Li膜を5nm形成した。

【0115】 【化13】



[0116]

続いて、Alq:Li膜上に、金属AgとMgを成膜速度の比を<math>1:9として5nm蒸着させた。これは光反射層として機能する。

さらに、光反射層の上にIZOを100nm成膜した。これは透明電極層として機能する。

以上の工程を経て、三種の有機EL素子部を有する(異なる共振部を有する)有機EL表示装置を作製した(図3参照)。

[0117]

この有機EL表示装置の光反射導電層と透明電極層の間に、電圧を5.5 V印加し、各有機EL素子部の発光スペクトルを測定した。

その結果、共振部の光学的距離が最も短い(151nm)有機EL素子部(図3で示す 有機EL素子部10)では、最大発光波長が470nmであり、青色に発光した。

共振部の光学的距離が中間の長さ(433nm)である有機EL素子部(図3で示す有

出証特2005-3028991



機EL素子部20)では、最大発光波長550nmであり、緑色に発光した。

共振部の光学的距離が最も長い(522 nm)有機EL素子部(図3で示す有機EL素 子部30)では、最大発光波長が620nmであり、赤色に発光した。

以上の結果、本発明の有機EL表示装置が多色発光可能であり、フルカラー表示もでき ることが確認された。

[0118]

比較例 1

実施例1において、光反射導電層であるCrの上に、第一の無機化合物層及び第二の無 機化合物層を形成しなかった他は、実施例1と同様にして、有機EL表示装置を作製した

その結果、光反射導電層であるCr層と光反射層であるMg:Ag層の間の膜厚は80 nm(光学膜厚:151nm)となった。この素子からは最大発光波長470nmを持つ 青色発光が得られた。

[0119]

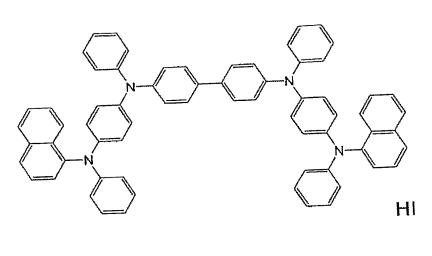
実施例2

実施例1と同様にして、第二の無機化合物層までが形成された基板(下部電極基板)を 作製した(図5(a)~(f))。

この基板を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、UVオゾン洗 浄を30分間行った。洗浄後の基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着した。尚、予め 、それぞれのモリブテン製の加熱ボートに、正孔注入材料として、下記化合物(HI)(以下「HI膜」と略記する)、正孔輸送材料として、下記化合物(HT)(以下「HT膜 」と略記する)、発光材料のホストとして、下記化合物(BH)、青色発光ドーパントと して下記化合物(BD)、緑色発光ドーパントとして下記化合物(GD)、赤色発光ドー パントとして下記化合物 (RD)、電子輸送材料として、トリス (8-キノリノール) ア ルミニウム(Alq)、電子注入材料としてLiF、光反射層(陰極)材料として、Mg およびAgをそれぞれ仕込み、さらに正孔注入補助材料および陰極の取出し電極としてI ZOターゲットを別のスパッタリング槽に装着した。

[0120]





HT

まず、下部電極を覆うようにして、正孔注入補助層としてIZOを1nmスパッタリン グした。次に、正孔注入層として機能するHI膜を膜厚25nmで蒸着した。HI膜の成 膜に続けて、正孔輸送層として機能するHT膜を膜厚10nmで蒸着した。

HT膜の成膜に続けて、青色発光層として、化合物BHと化合物BDを10:0.5の 重量比になるように膜厚10 nmで共蒸着した。次に、緑色発光層として、化合物BHと 化合物GDを10:0.8の重量比になるように膜厚10ヵmで共蒸着した。さらに、赤 色発光層として、化合物BHと化合物RDを20:0.5の重量比になるように膜厚20 nmで共蒸着した。

この膜上に、電子輸送層として、Ala膜を膜厚10nmで蒸着した。この後、電子注 入層として、LiFを膜厚1nmで蒸着し、この膜上に、光反射層(陰極)としてAgと Mgを成膜速度比1:9として10nm蒸着した。さらに、透明電極層として、IZOを 90 nmスパッタリング成膜して、発光層を3層形成した有機EL表示装置を作製した。 尚、光反射導電層であるCr層と光反射層であるMg:Ag層の間の膜厚は85nm(光学膜厚:160nm)となった。

この有機EL表示装置の光反射導電層と透明電極の間に、電圧を7.2 V印加し、各有 機EL素子部の発光スペクトルを測定した。

その結果、共振部の光学的距離が最も短い(160nm)有機EL素子部では(図3で 示す有機EL素子部10)では、最大発光波長が454mmであり、発光効率4.9cd /A、色度(0.21,0.26)の青色発光を示した。

共振部の光学的距離が中間の長さ(442 nm)である有機EL素子部(図3で示す有 出証特2005-3028991



機E L 素子部 2 0) では、最大発光波長 5 2 0 n m であり、発光効率 6 . 2 c d / A、色度 (0. 2 3, 0 . 4 8) の緑色発光を示した。

共振部の光学的距離が最も長い(531nm)有機EL素子部(図3で示す有機EL素子部30)では、最大発光波長588nmであり、発光効率3.6cd/A、色度(0.41,0.32)の赤紫色発光を示した。

[0123]

実施例3

有機EL素子基板の作製

光反射導電層から有機発光媒体層、光反射層、透明電極の形成までは実施例 2 と同様に した。

次に、有機EL発光部全体を覆うように、封止層として、有機EL素子の透明電極層上に透明無機膜としてSiOxNy(O/O+N=50%:Atomic ratio)を低温CVDにより300nmの厚さで成膜し、有機EL素子基板とした。

[0124]

カラーフィルタ基板の作製

 $25 \, \text{mm} \times 75 \, \text{mm} \times 1$. $1 \, \text{mm}$ 厚のガラス基板上に、遮光層パターンを形成した。ここでは、遮光層として、酸化クロムを $50 \, \text{nm}$ 、クロムを $300 \, \text{nm}$ ずつスパッタリングにより順次積層した。

次に、遮光層上に、ポジ型レジスト(HPR204:富士オーリン製)をスピンコートで成膜した。続いて、このレジスト膜を、フォトマスクを介して紫外線で露光する。そして、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の現像液で現像し、130℃でベークした。次に、硝酸セリウムアンモニウム/過塩素酸水溶液からなるクロムエッチャントで、露出しているクロム層及び酸化クロム層部分をエッチングした。続いて、エタノールアミンを主成分とする剥離液(N303:長瀬産業製)でレジストを除去して、 30μ m幅の格子状の遮光層パターンを得た。

[0125]

青色用(B)のカラーフィルタ層パターンの材料として、V259(新日鉄化学社製)を支持基板上にスピンコートして成膜した。続いて、フォトマスクを介して、遮光層に位置合わせして紫外線で露光した。そして、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200 でベークし、青色用のカラーフィルタ層パターン(膜厚1.5 μ m)を形成した。

次に、緑色用(G)のカラーフィルタ層パターンの材料として、顔料系緑色カラーフィルタ材料(CG-8510L,富士フィルムアーチ製)をスピンコートし、青色用で用いたフォトマスクを、青色用のカラーフィルタ層パターンの位置から100 μ mピッチずらし、このフォトマスクを介して紫外線で露光した。その後,200 Γ でベークして,緑色カラーフィルタ層パターン(膜厚1.0 μ m)を形成した。

次に、赤色用(R)のカラーフィルタ層パターンの材料として、顔料系赤色カラーフィルタ材料(CRY-S840B,富士フィルムアーチ製)をスピンコートし、青色用で用いたフォトマスクを、青色用のカラーフィルタ層パターンの位置から 200μ mピッチずらし、このフォトマスクを介して紫外線で露光した。その後、 200ν でベークして、赤色カラーフィルタ層パターン(膜厚1. 2μ m)を得た。このようにして、3色からなるカラーフィルタ基板を作製した。

[0126]

上記の方法で作製したカラーフィルタ基板上に、液状シリコーンゴム(東芝シリコーン 社製、XE14-128)を、スピンコーターを用いて塗布し、その上に、上記有機EL 素子基板を位置合せマークに合せて貼り合わせて、カラーフィルタを形成した有機EL表 示装置を作製した。ガラス基板/カラーフィルタ/シリコーンゴム/透明無機膜/有機E L素子の構成とした。

[0127]

この有機EL表示装置の光反射導電層と透明電極の間に、電圧を7.2 V印加し、各有機EL素子部の発光スペクトルを測定した。



その結果、共振部の光学的距離が最も短い(160nm)有機EL素子部では(図3で示す有機EL素子部10)では、最大発光波長が453nmであり、発光効率0.98cd/A、色度(0.13,0.09)の青色発光を示した。

共振部の光学的距離が中間の長さ(442nm)である有機EL素子部(図3で示す有機EL素子部20)では、最大発光波長520nmであり、発光効率4.4cd/A、色度(0.20,0.63)の緑色発光を示した。

共振部の光学的距離が最も長い(531nm)有機EL素子部(図3で示す有機EL素子部30)では、最大発光波長599nmであり、発光効率1.36cd/A、色度(0.63,0.36)の赤色発光を示した。

【産業上の利用可能性】

[0128]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面等の各種表示装置の表示画面に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

[0129]

- 【図1】第一の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。
- 【図2】第二の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。
- 【図3】第三の実施形態である有機EL表示装置を示す図である。
- 【図4】光反射層の形成位置の例を示す図である。
- 【図5】有機EL表示装置の製造工程を示す図である。
- 【図6】有機EL表示装置の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

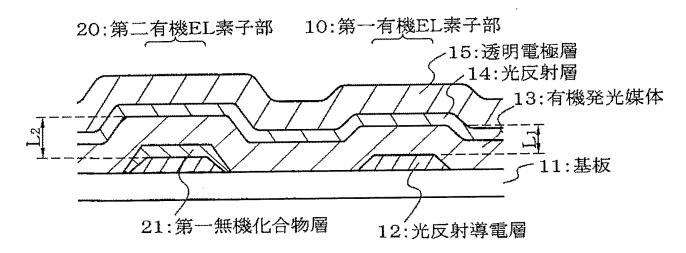
[0130]

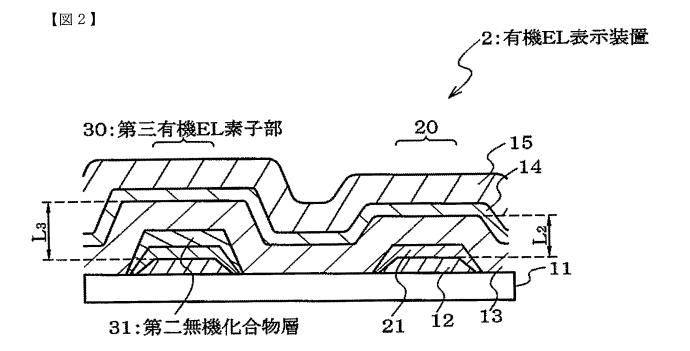
- 1, 2, 3 有機EL表示装置
- 10 第一有機EL素子部
- 20 第二有機EL素子部
- 30 第三有機EL素子部
- 11 基板
- 12 光反射導電層
- 13 有機発光媒体層
- 14 光反射層
- 15 透明電極層
- 2 1 第一無機化合物層
- 31 第二無機化合物層



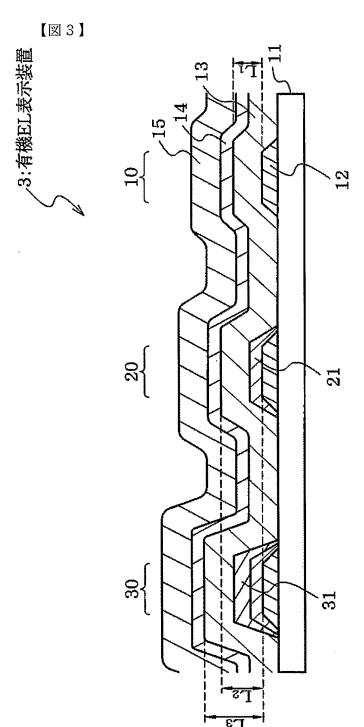
【書類名】図面【図1】

1:有機EL表示装置



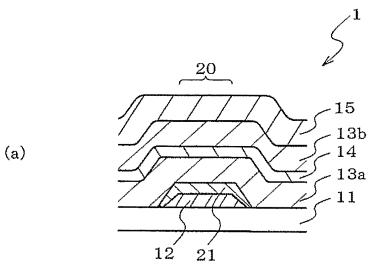


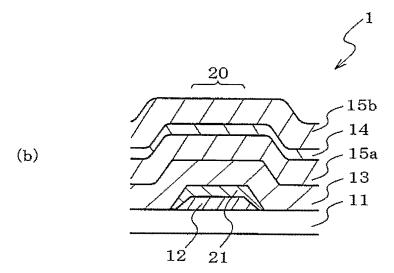


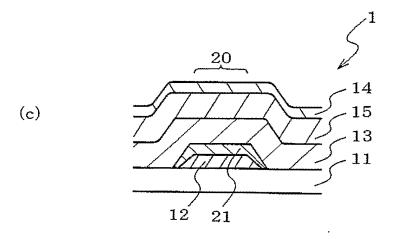




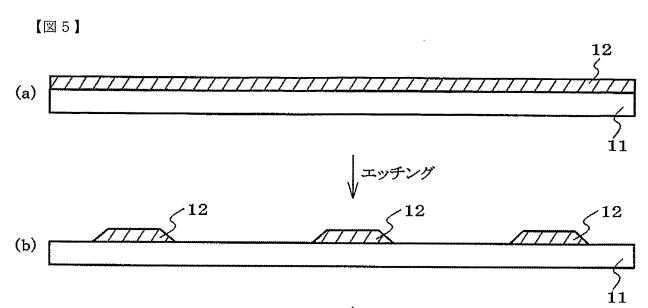
【図4】

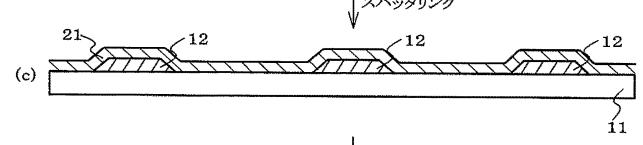


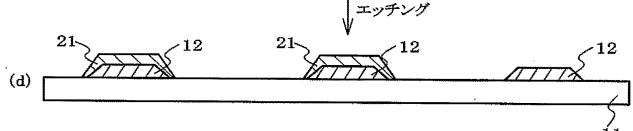


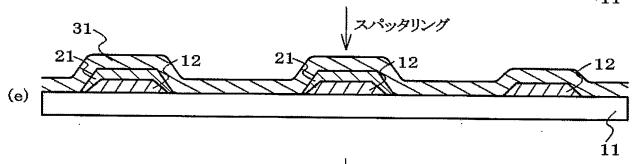


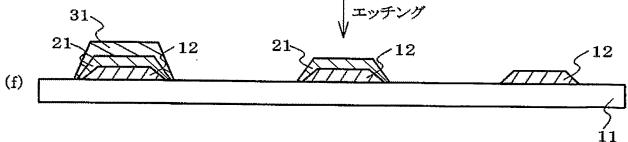




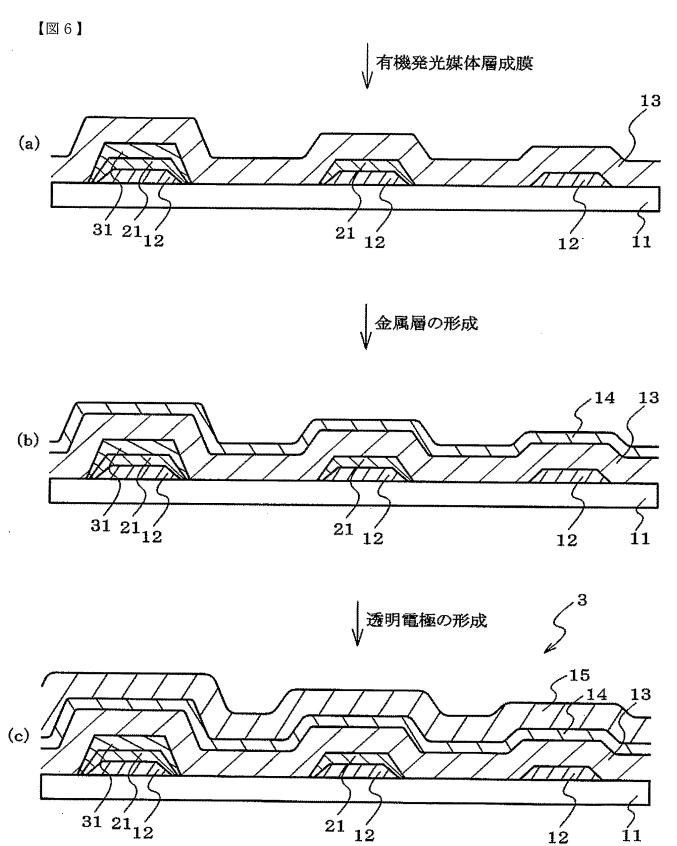














【書類名】要約書

【要約】

【課題】 有機EL素子の効率を低下させずに多色発光を可能とし、かつ製造が容易な有機EL表示装置を提供する。

【解決手段】 基板11と、基板の同一面上に並置した、第一の有機EL素子部10及び第二の有機EL素子部20と、を有し、第一の有機EL素子部10が、少なくとも光反射導電層12、有機発光媒体層13、及び透明電極層15をこの順に含み、有機発光媒体層13又は透明電極層15の内部又は外部に、光反射層14を有する素子であり、第二の有機EL素子部20が、少なくとも光反射導電層12、第一の無機化合物層21、有機発光媒体層13、及び透明電極層15をこの順に含み、有機発光媒体層13又は透明電極層15の内部又は外部に、光反射層14を有する素子であり、第一の有機EL素子部10から発せられる光の発光スペクトルと、第二の有機EL素子部20から発せられる光の発光スペクトルと、第二の有機EL素子部20から発せられる光の発光スペクトルとが異なる有機EL表示装置1。

【選択図】 図1



特願2004-151625

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月 8日

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社